

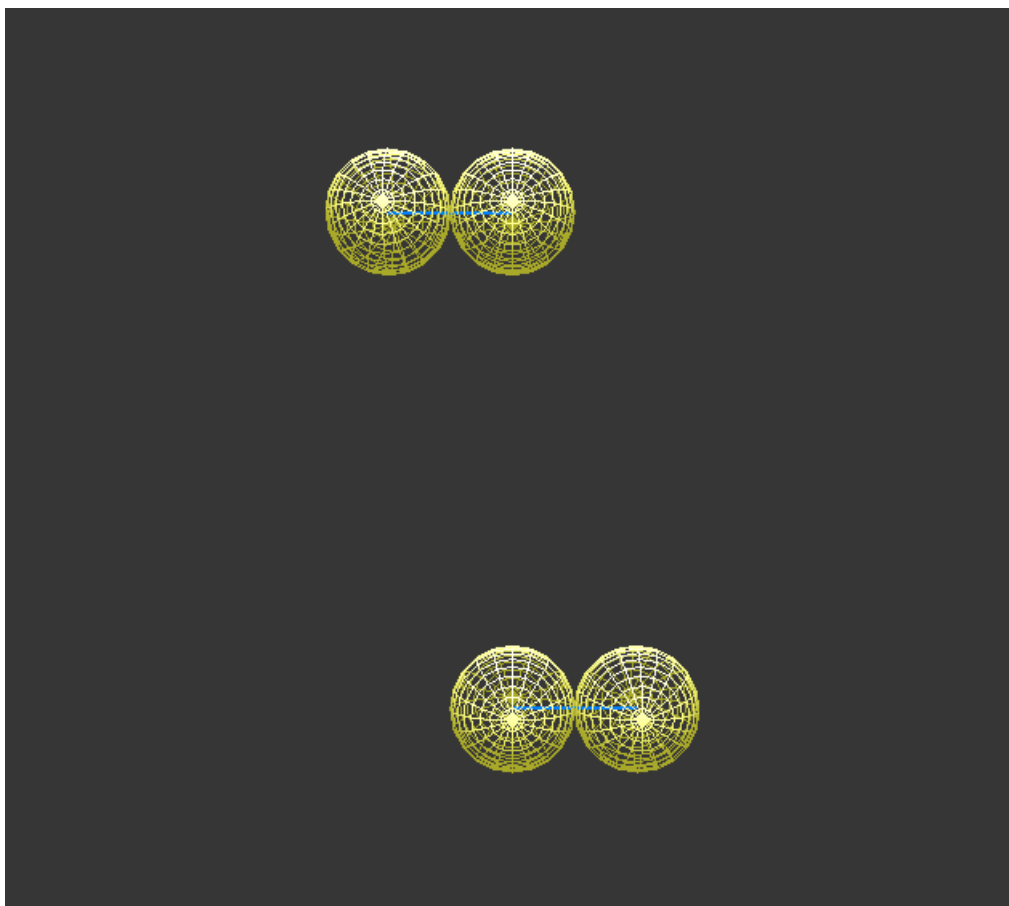
Раздел 6. Кадры из видеофильмов

Содержание

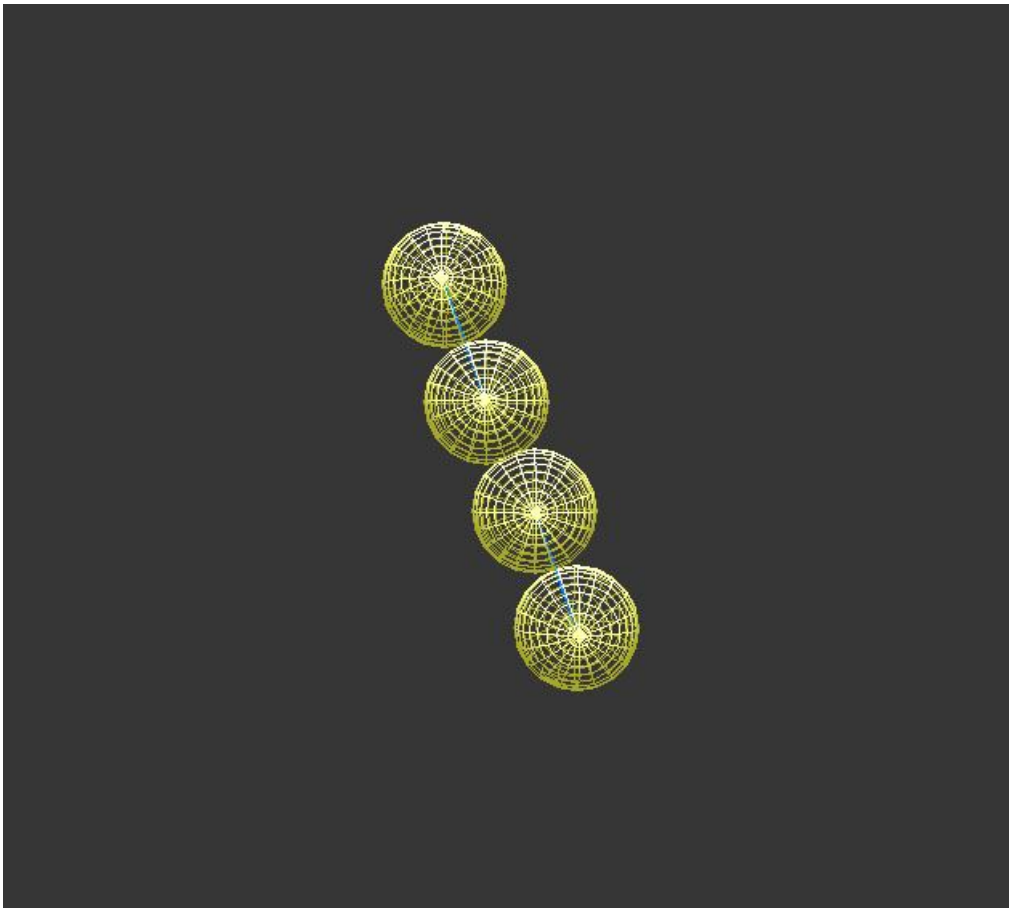
6.1. Столкновение молекул водорода

6.2. Столкновение молекул пропилена

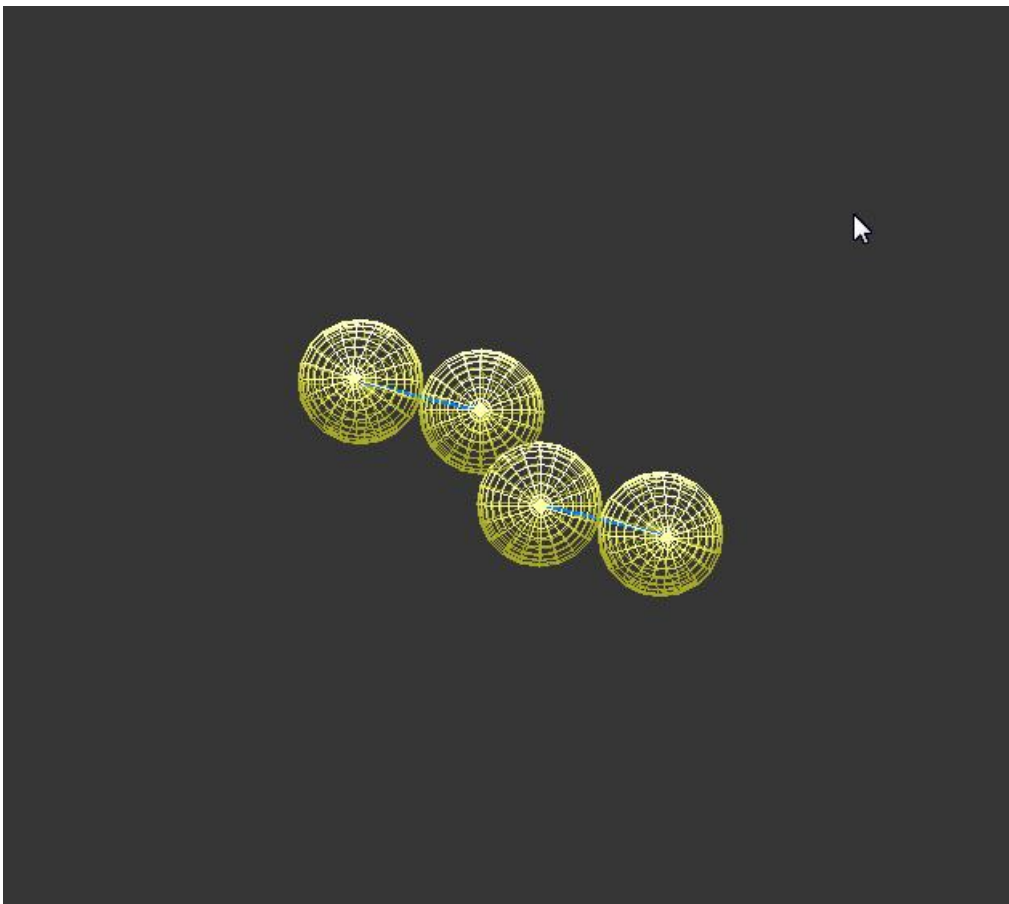
6.1. Столкновение молекул водорода



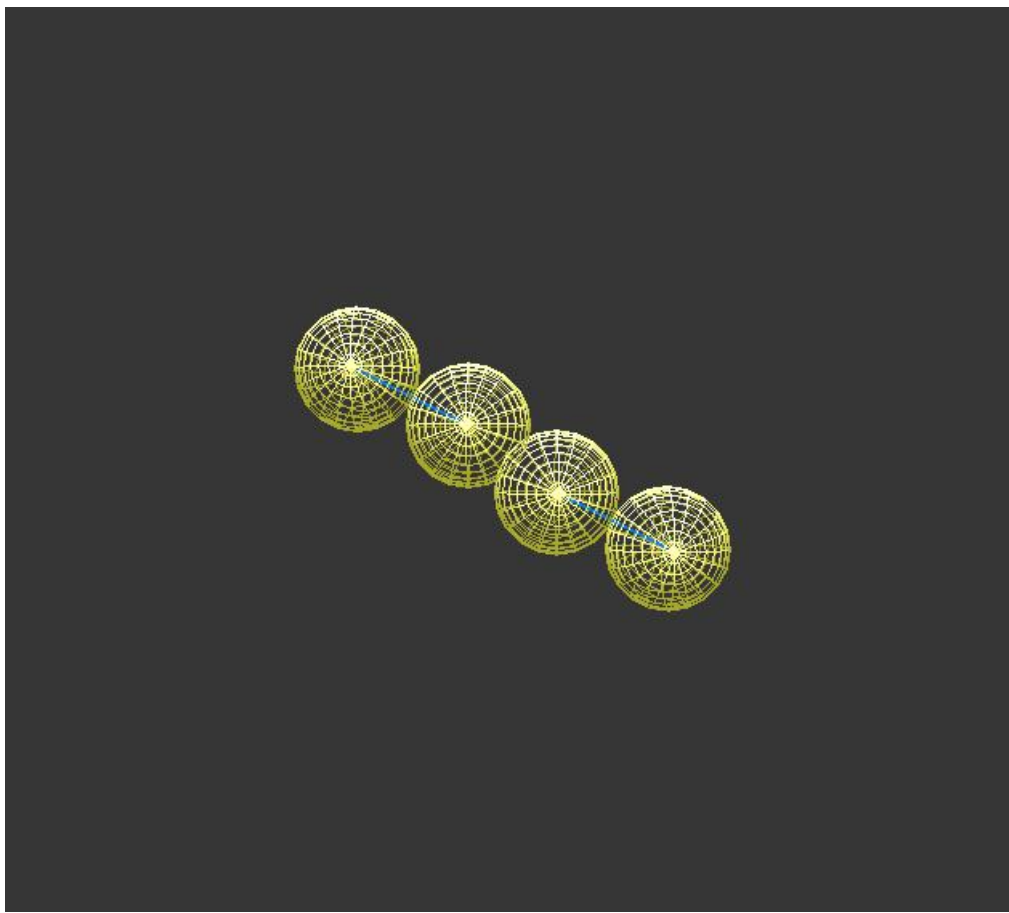
Начальное состояние системы; $t = 0$.



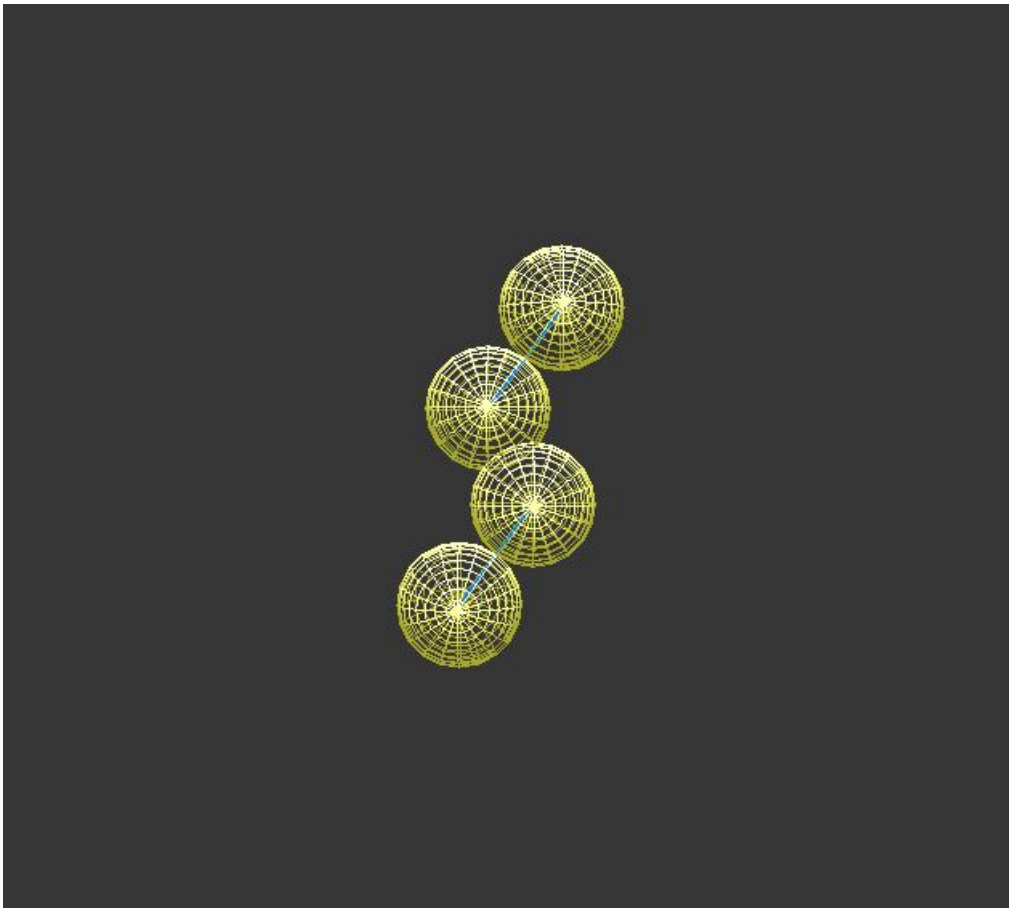
Соударение1; $t = 5.36E-13$ с.



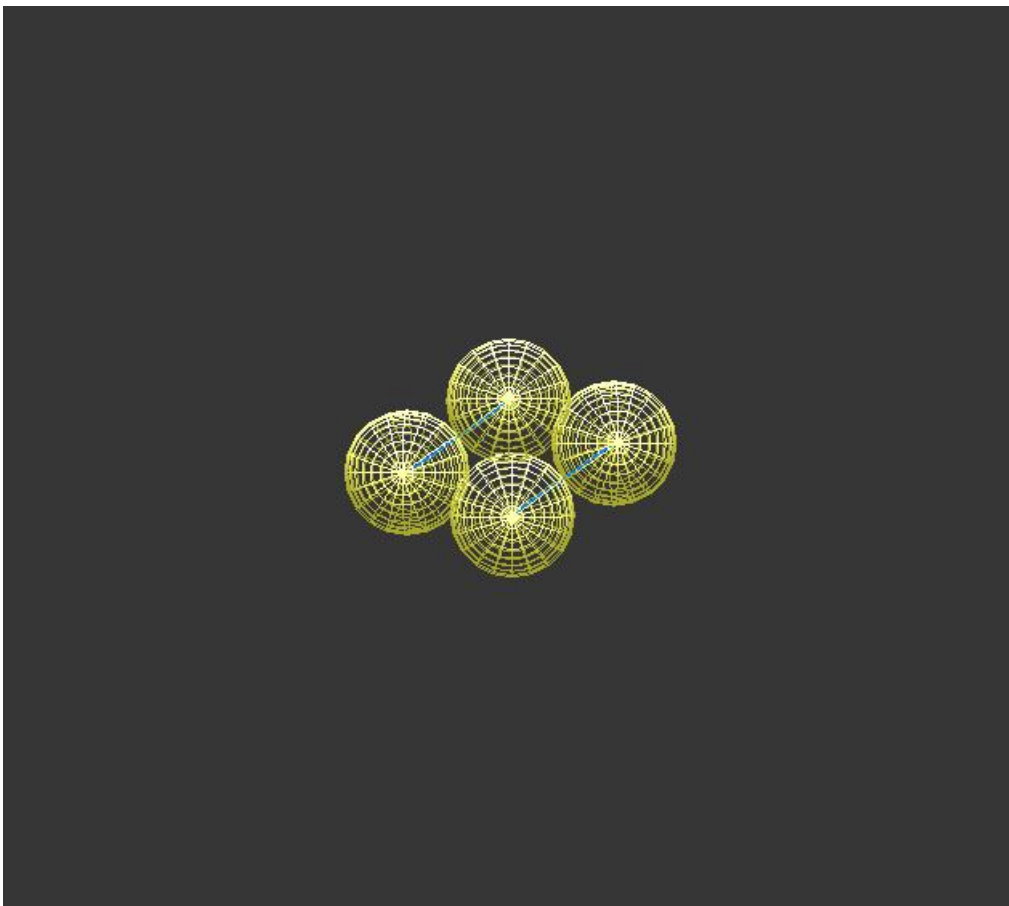
Соударение 2; $t = 6.565E-13$ с.



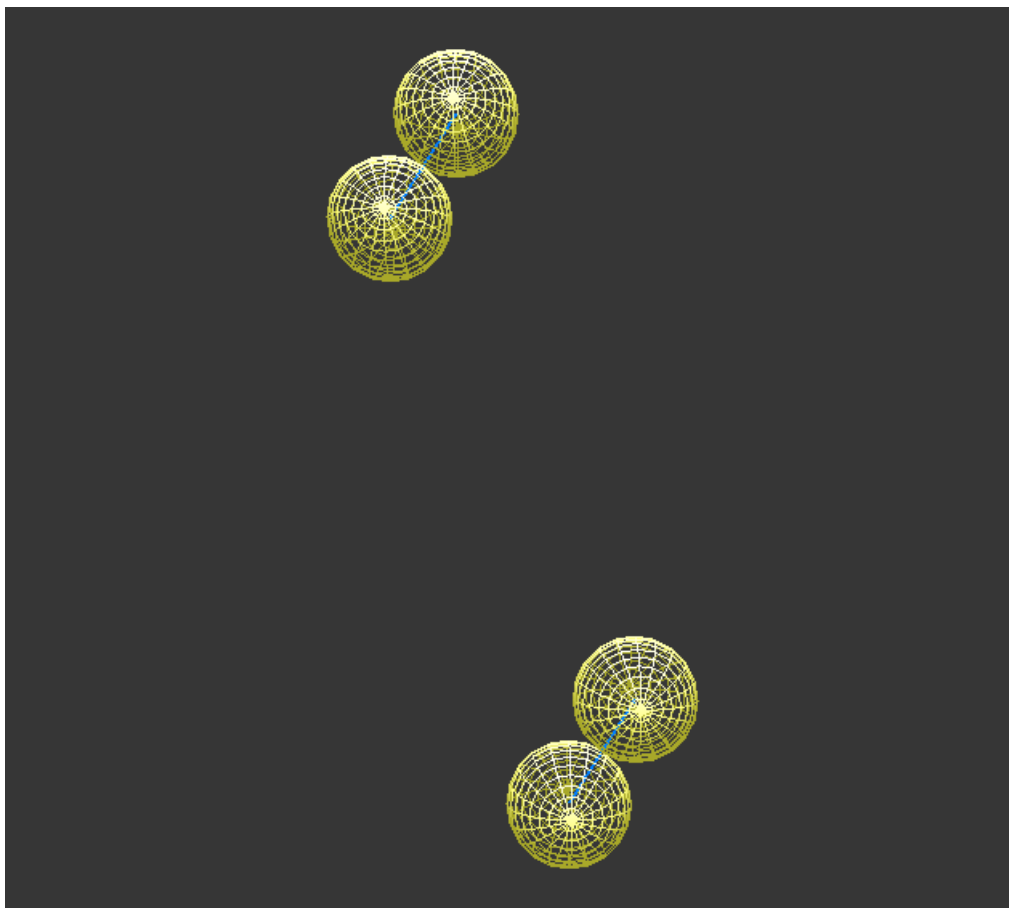
Соударение 3; $t = 1.265E-12$ с.



Соударение 5; $t = 1.55E-12$ с



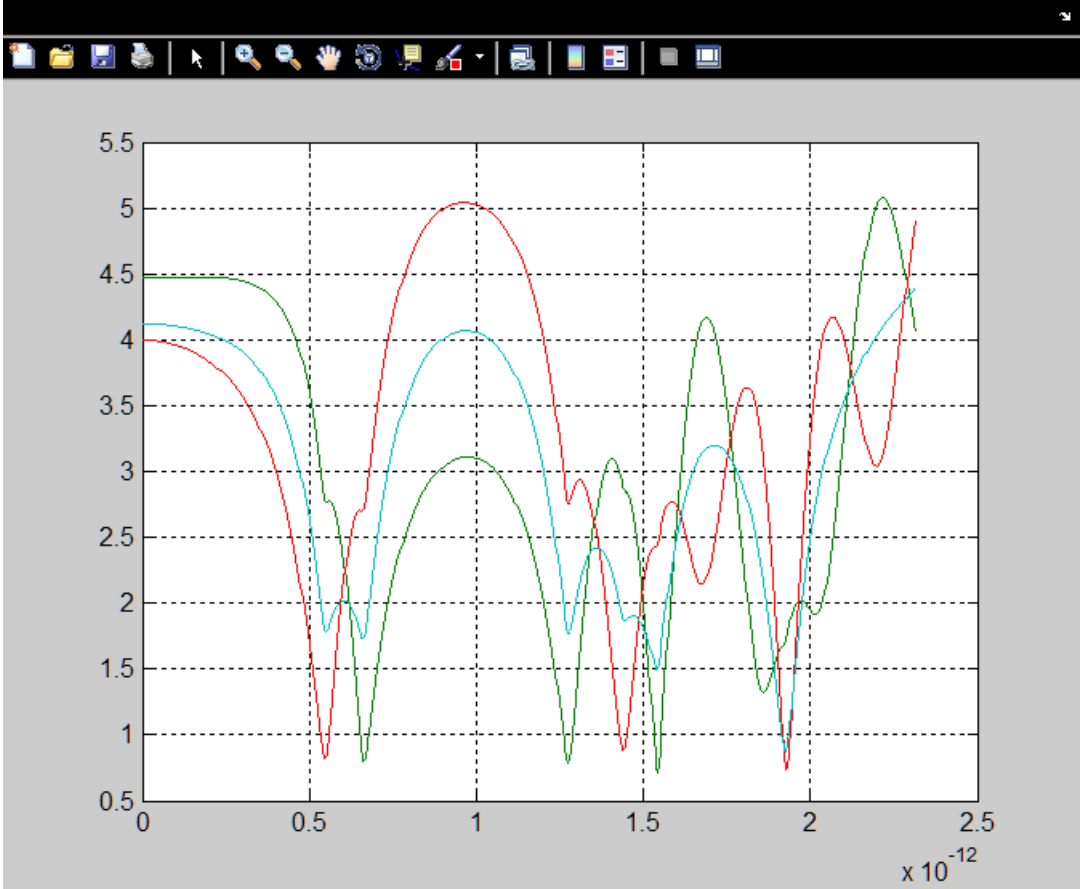
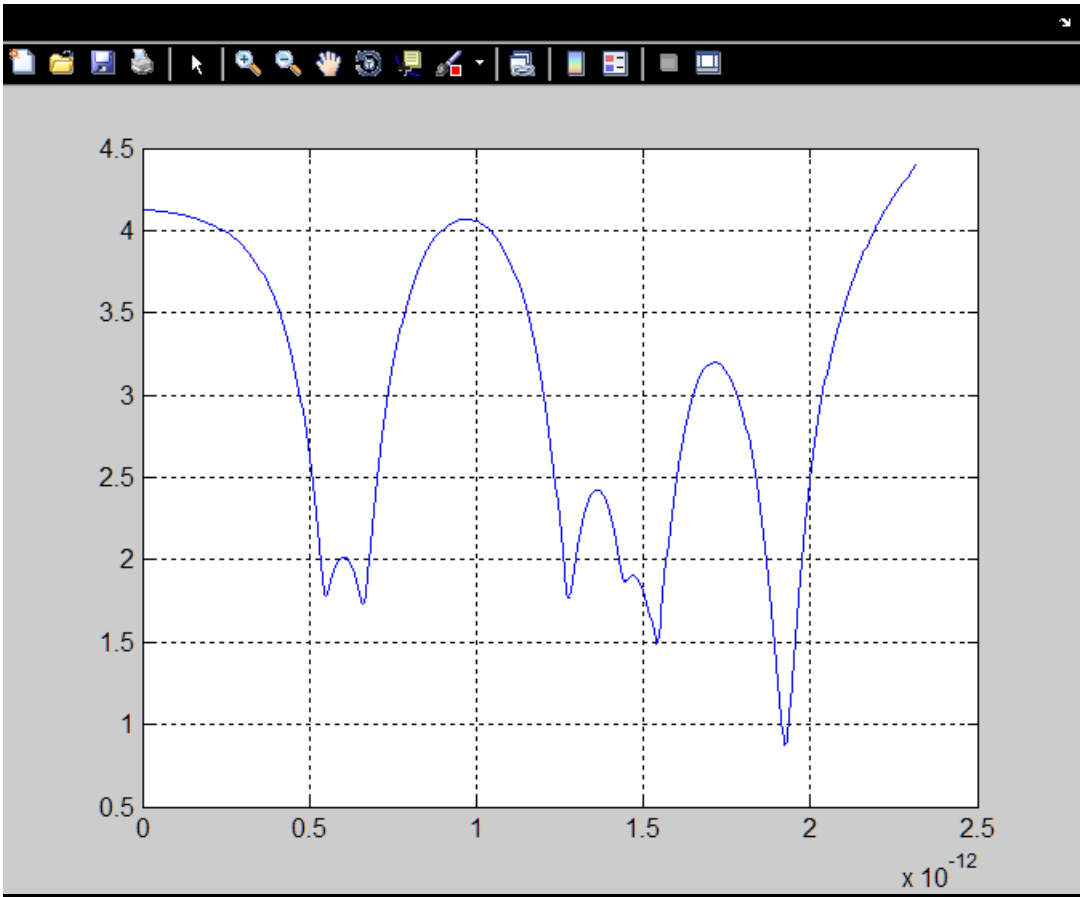
Соударение 6; $t = 1.92E-12$



После соударения 6 молекулы расходятся навсегда, вращаясь. В промежутках между приведенными кадрами они расходятся и снова сходятся, также вращаясь.

Если сравнить эти кадры с приведенной ранее картиной изменения расстояния между центрами масс или с картиной изменения спектра межатомных расстояний, то картина всего столкновения станет более ясной. Но лучше увидеть весь видеофильм.

Для удобства сравнения приведем упомянутые картины еще раз.



Мы уже давно убедились, что разглядывание анимационных картин из жизни молекул является весьма поучительным занятием. Настолько убедились, что Грибов и Баранов ссылаются на необходимость таких наблюдений как на необходимый элемент их теории химических превращений.

Вот и в примерах кадров данного раздела можно найти важную информацию, которая ускользает при рассмотрении расчетных данных. Здесь мы имеем подробную картину поведения двух молекул водорода в потенциальной яме ван дер Ваальса. Что можно сказать о таком поведении, если опираться на привычные общие представления о поведении частицы в потенциальной яме? Только то, что она способна к периодическим колебаниям в яме. Больше, пожалуй, и ничего. Разве что еще о зависимости амплитуды колебаний от энергии частицы.

Но в данных примерах мы видим весьма прихотливый характер движений. Отчего такое своеобразие молекул? Вспоминаем, что мы решали задачу не о частице, а о системе частиц, пользуясь обобщенной координатой расстояния между центрами масс молекул. Пользуясь приведенной массой такой обобщенной «частицы». Далее можно вспомнить, что потенциальная энергия системы из двух молекул прихотливо меняется не только с расстоянием между центрами масс, но и с поворотами молекул. Это и дает сложный непериодический характер движений двух молекул в не слишком регулярной потенциальной яме. Это как-то непривычно и странно. Но приходится верить, поскольку результат получен путем стандартной процедуры интегрирования уравнений движения по Ньютону-Лейбницу. Да еще с очень малым шагом интегрирования, приспособившимся к скорости изменения потенциала. Что же нам нового предсказывают эти механические картины в плане реакционных судеб молекул?

Вот выхваченный наугад образец таких предсказаний. В сравнении с предсказанием, сделанным при написании более ранней работы «О выборе потенциала». Тогда мы писали приблизительно следующее.

- Когда в реакции разложения образуются два осколка крупной системы, эти осколки в первый момент по необходимости оказываются очень близко друг от друга. Они отталкиваются по закону v_dV , расходятся на некоторое расстояние, но силы v_dV начинают их притягивать друг к другу, и они опять сближаются. Происходят колебания в яме v_dV . Следовательно, есть определенная вероятность обратной реакции, когда молекулы снова приблизятся до исходного расстояния.

Теперь мы видим, что не всё так просто. Колебания молекул друг относительно друга в яме v_dV почти обязательно сочетаются с вращениями молекул как целого. Поэтому есть вероятность, что молекулы никогда не сблизятся при тех же взаимных расположениях, при которых они родились в ходе реакции разложения. Если же мы учтем еще тот факт, что в яме v_dV уровни энергии расположены очень близко друг к другу, то станет ясно, что потеря системой даже ничтожного кванта энергии, скажем, на излучение может и должна привести к драматически иному рисунку относительного движения молекул. И возможность обратной реакции в системе становится весьма проблематичной.

Вывод

Надо накапливать заметную статистику подобных наблюдений и на ее основе попытаться сформулировать общие правила поведения молекул в яме ван дер Ваальса ради получения простых по возможности рецептов для оценки вероятностей актов обратных реакций. Тогда пункт 4 нашего перечня физических факторов химической кинетики (жизнь продуктов реакции после их разделения) станет не менее важным для исследования, чем первые три пункта.

6.2. Столкновение молекул пропилена

В данном подразделе мы следуем за схемой реакции олигомеризации пропилена, рассмотренной в книге Грибова-Баранова. Реакция начинается с взаимодействия двух молекул пропилена и образования промежуточной структуры с четырехчленным циклом. Такой цикл включает в себя те четыре атома углерода, которые образовывали две пары двойных связей в ранее свободных молекулах пропилена.

Следовательно, при столкновении две молекулы должны образовать пространственную конфигурацию, показанную на рисунке.

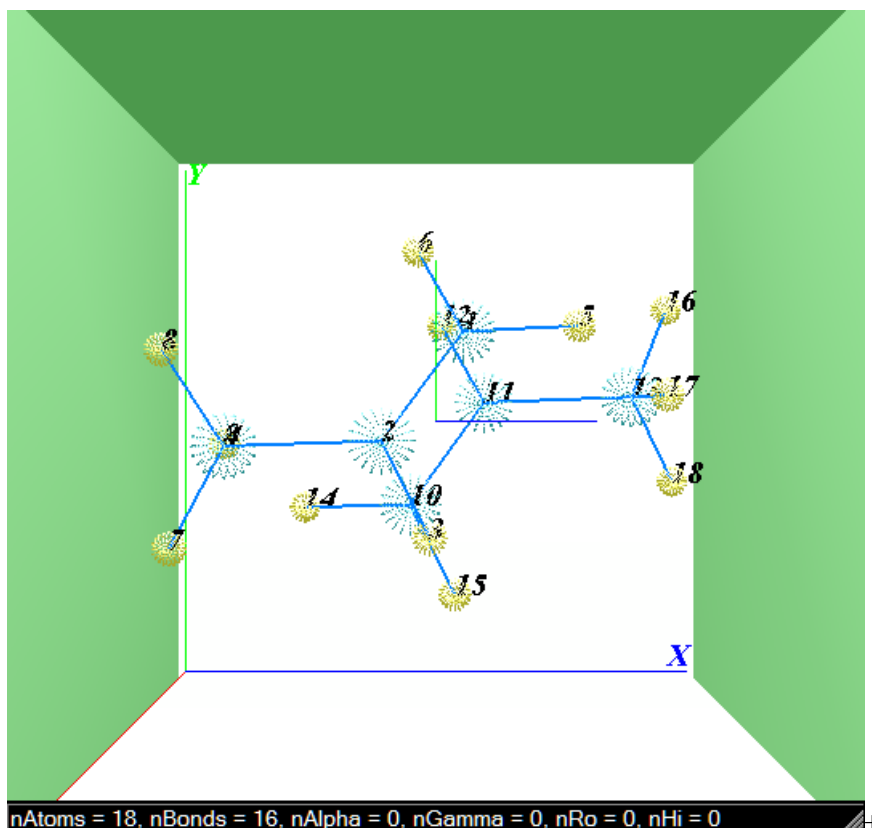


Рис. Конфигурация системы из двух молекул пропилена перед образованием четырехчленного цикла. На рисунке показана единая нумерация атомов пред-комплекса. В результате промежуточной реакции цикл должны образовать атомы 1, 2, 10, 11.

Ниже рассмотрены картины столкновений двух молекул пропилена при различных начальных условиях. Оценивалась вероятность образования показанной на рисунке конфигурации. Поднимается также вопрос о возможности разрушения системы из двух молекул, попавших в яму вДВ, в результате соударения с посторонней молекулой.

Прежде всего, обращено внимание на редкий случай, когда скелеты двух молекул лежат в одной плоскости. Тогда стерические препятствия, создаваемые водородными шубами молекул, не позволяют получить нужную конфигурацию ни при каких начальных условиях столкновения. Похоже, что этот случай не стоит принимать во внимание, поскольку в хаотическом движении молекулы входят в столкновения под различными случайными двугранными углами между плоскостями их скелетов. Вероятность указанного случая практически равна нулю. Впрочем, ее можно оценить строго по методу, предложенному Барановым.

Рассмотрен более общий случай, когда скелеты двух молекул пропилена перед столкновением лежат в разных плоскостях. Рассмотрены два варианта начальных условий столкновения.

1. Молекулы попадают в яму вДВ при ничтожно малых скоростях движения навстречу друг другу.
2. Молекулы сталкиваются со сравнительно высокими тепловыми скоростями

Случай 1.

Начальное расположение молекул показано на рисунке.

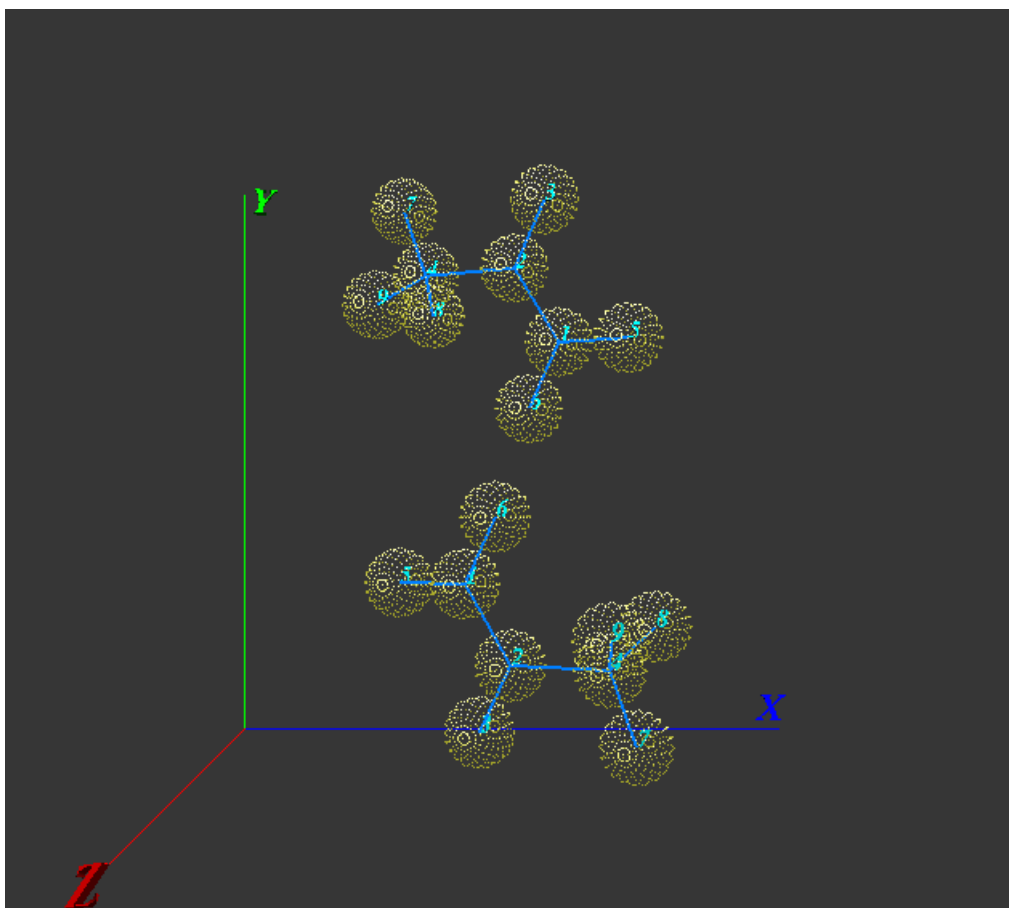


Рис. Верхняя молекула сдвинута ближе к наблюдателю.

Верхняя молекула движется строго вниз с начальной скоростью 2 м/с. Нижняя с такой же скоростью движется строго вверх. Казалось бы, из-за взаимного притяжения молекул их двойные связи должны быстро оказаться друг над другом. Но это не так. Близлежащие атомы водорода входят в соударение, и молекулы отталкиваются, поворачиваются, и входят в тесный контакт совсем по другому пути. Впрочем, нужная конфигурация возникает очень быстро. Затем молекулы совершают в яме вДВ сложные колебания и при этом многократно воспроизводят нужную нам конфигурацию. Начальной энергии молекул недостаточно для их выхода из ямы. Пред-комплекс, в котором по принятым условиям не происходит химическая реакция, может существовать неопределенно долго. Он может быть разрушен только ударом посторонней молекулы. А пока он существует, он многократно воспроизводит интересующую нас конфигурацию.

Отсюда следует вывод, что начальные повороты молекул относительно друг друга не играют определяющей роли в создании нужной для реакции конфигурации. Если пред-комплекс просуществует достаточно долго, то требуемая конфигурация будет обязательно реализована.

Судьба ожидаемой реакции тогда определяется частотой ударов со стороны окружающих молекул.

Подробности динамики столкновения в данном случае показаны на графиках.

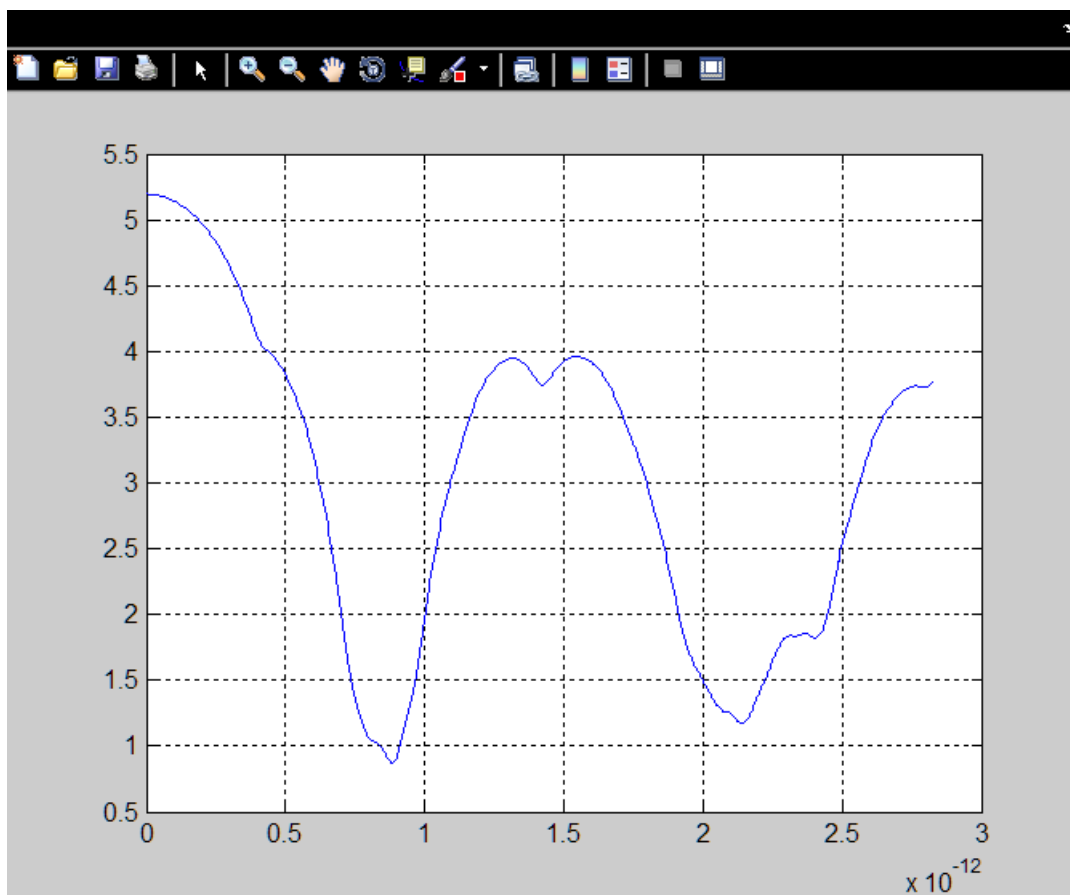
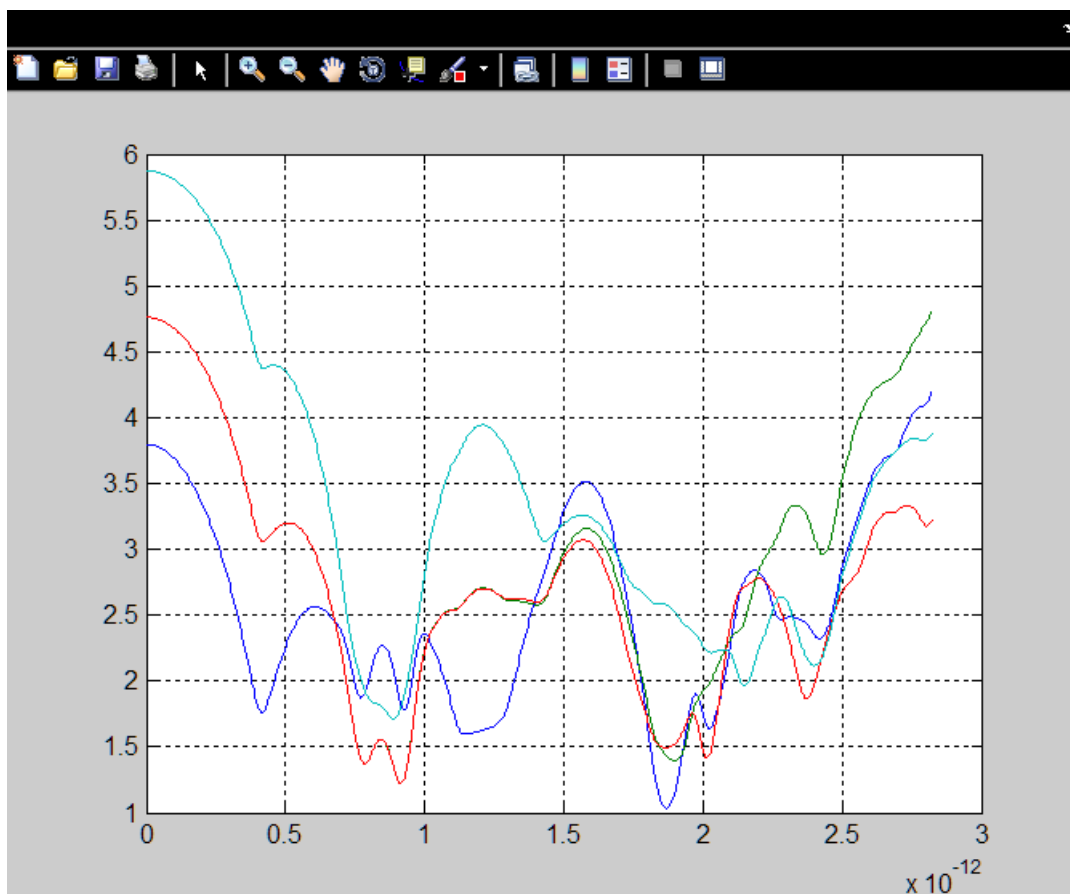


График дистанции d_{MC} между центрами масс молекул.



Спектр dSpectr расстояний между парами атомов в предполагаемом четырехчленном цикле.

Последний график надо читать так. Отслеживаются расстояния между парами атомов, входящими в двойные связи. Когда образуется конфигурация с будущим четырехчленным циклом, одновременно должны быть зарегистрированы два малых расстояния и два побольше.

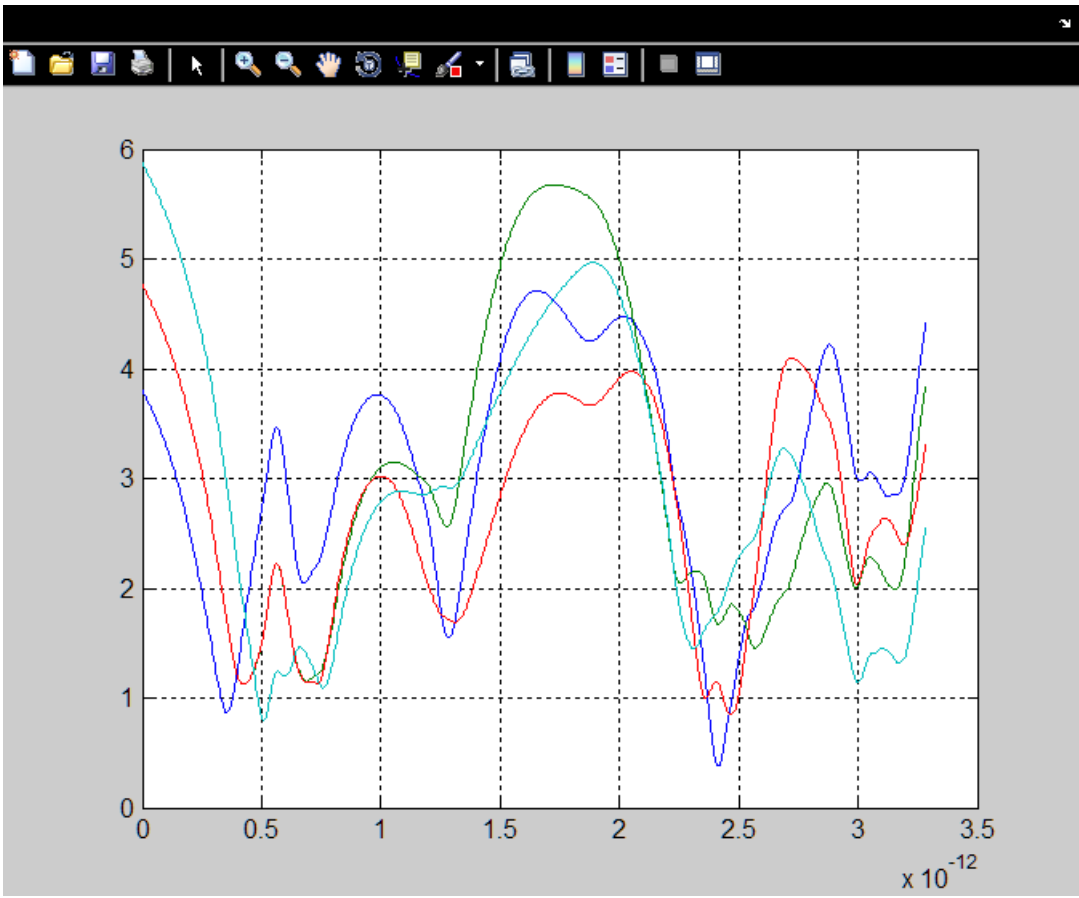
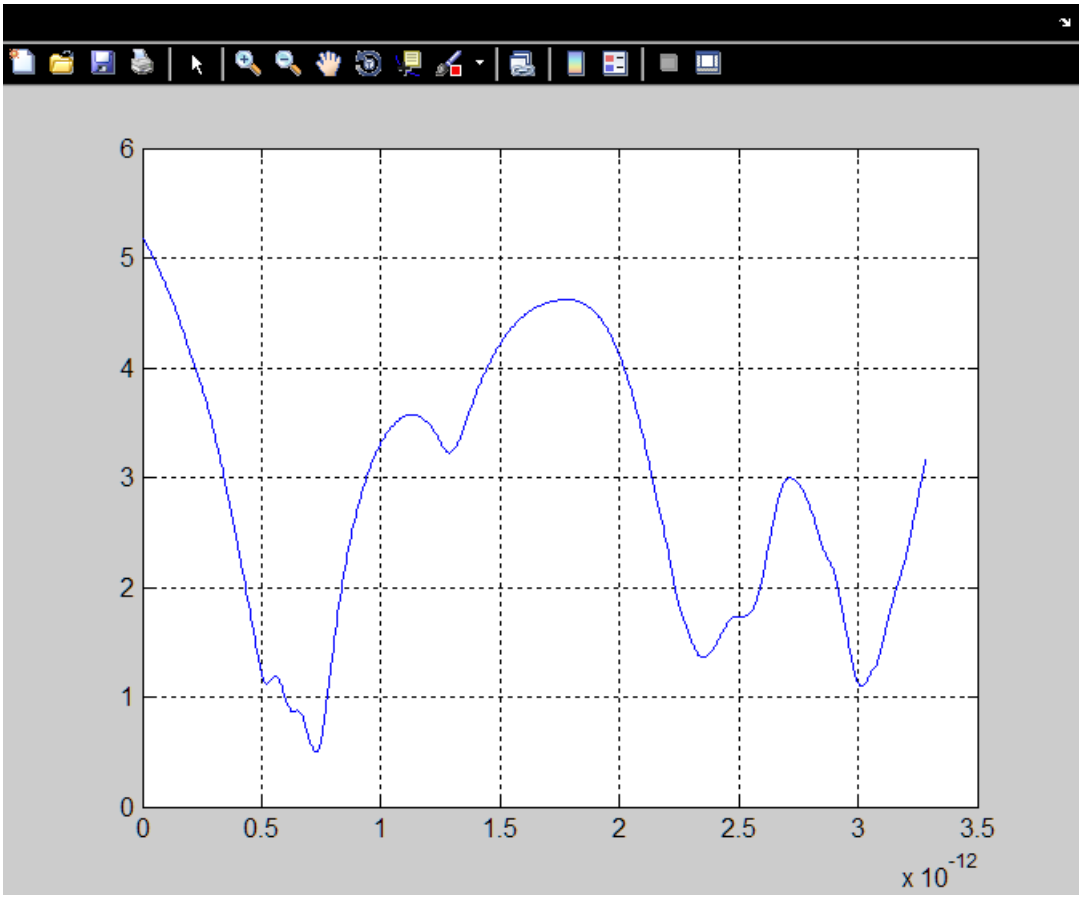
Это не очень строгий критерий возникновения нужной конфигурации. Более строго факт возникновения такой конфигурации отмечается с помощью подсчета момента инерции всего комплекса атомов. Проверяется близость главных моментов к соответствующим значениям главных моментов инерции эталонного комплекса, показанного выше на рисунке. Программа показала, что такие совпадения тензоров инерции случаются достаточно часто, чтобы поставить диагноз, - нужная конфигурация в таком пред-комплексе обязательно найдется.

Случай 2.

Начальное расположение молекул такое же, как было показано на рисунке. Но теперь молекулы движутся вертикально с начальными скоростями 200000 см/с.

Оказалось, что характер движений молекул во временной яме вДВ мало отличается от рассмотренного выше. Разница только в том, что после нескольких сближений и удалений молекулы, наконец, покидают яму навсегда.

Что же касается вероятности возникновения нужной для реакции конфигурации, то она равна единице, если комплекс за время своего существования не будет потревожен достаточно сильными внешними ударами. Всё это хорошо прочитывается в приведенных ниже графиках, аналогичных приведенным для случая 1.



Вывод

Наличие водородной шубы у сложных органических молекул создает некоторые препятствия для образования подходящих для реакций конфигураций при столкновениях молекул. Требуется предварительное исследование динамики столкновений таких молекул. Тем не менее, если есть возможность образования длительно существующего пред-комплекса двух молекул в процессе столкновения, то вероятность нахождения нужного взаимного расположения молекул оказывается достаточно большой.